

4 0 5 0 0 3 5
BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PCT/EP99/00035

09/601152

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D	17 FEB 1999
WIPO	PCT

5

EP 99/00035 Bescheinigung

Die Bayer Aktiengesellschaft in Leverkusen/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Verfahren zur Regenerierung von mit Goldteilchen belegten
Trägerkatalysatoren für die Oxidation ungesättigter
Kohlenwasserstoffe"

am 6. Februar 1998 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage gemäß der rekonstruierten Akte dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole B 01 J und C 07 D der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 25. Januar 1999

Deutsches Patent- und Markenamt

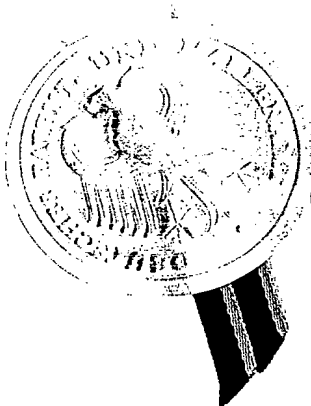
Der Präsident

Im Auftrag

W. Wehner

Nummer: 198 04 711.8

Wehner



Verfahren zur Regenerierung von mit Goldteilchen belegten Trägerkatalysatoren für die Oxidation ungesättigter Kohlenwasserstoffe

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Regeneration von Katalysatoren für die katalytische Herstellung von Epoxiden aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen durch Oxidation mit molekularem Sauerstoff in Gegenwart von molekularem Wasserstoff in der Gasphase sowie die Verwendung der regenerierten Katalysatoren für die Oxidation ungesättigter Kohlenwasserstoffe.

Direktoxidationen von ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit molekularem Sauerstoff in der Gasphase verlaufen normalerweise - selbst in Gegenwart von Katalysatoren - nicht unterhalb von 200°C, und es ist daher schwierig, oxidationsempfindliche Oxidationsprodukte, wie z. B. Epoxide, Alkohole oder Aldehyde, selektiv herzustellen, da die Weiterreaktion dieser Produkte häufig schneller als die Oxidation der eingesetzten Olefine selbst verläuft.

Als ungesättigter Kohlenwasserstoff stellt Propenoxid eine der wichtigsten Grundchemikalien der Chemischen Industrie dar. Das Einsatzgebiet liegt mit einem Anteil von über 60 % im Kunststoffsektor, speziell zur Herstellung von Polyetherpolyolen für die Synthese von Polyurethanen. Daneben werden noch größere Marktanteile im Bereich der Glykole, besonders bei den Schmier- und Frostschutzmitteln, von den Propenoxid-Derivaten belegt.

Heute werden weltweit etwa 50% des Propenoxids über das „Chlorhydrin-Verfahren“ synthetisiert. Weitere 50%, mit steigender Tendenz, liefern die „Oxiran-Verfahren“.

Beim Chlorhydrinverfahren (F. Andreas et al.; Propylenchemie, Berlin 1969) wird durch Reaktion von Propen mit HOCl (Wasser und Chlor) zuerst das Chlorhydrin und anschließend hieraus durch Abspaltung von HCl mit Kalk das Propenoxid gebildet. Das Verfahren ist kostenintensiv, weist aber bei entsprechender Optimierung eine hohe Selektivität (> 90 %) bei hohen Umsätzen auf. Der Chlorverlust beim Chlorhydrin-Verfahren in Form wertloser Calciumchlorid- bzw. Natriumchlorid-Lösungen hat frühzeitig zur Suche nach chlorfreien Oxidationssystemen geführt.

Anstelle des anorganischen Oxidationsmittels HOCl wurden organische Verbindungen zur Übertragung von Sauerstoff auf Propen gewählt (Oxiranverfahren). Die indirekte Epoxidation beruht auf der Tatsache, daß organische Peroxide wie Hydroperoxide oder Peroxycarbonsäuren in flüssiger Phase ihren Peroxidsauerstoff selektiv auf Olefine unter Bildung von Epoxiden übertragen können. Die Hydroperoxide gehen dabei in Alkohole, die Peroxycarbonsäuren in Säuren über. Hydroperoxide bzw. Peroxycarbonsäuren werden durch Autoxidation mit Luft oder molekularem Sauerstoff aus dem entsprechenden Kohlenwasserstoff bzw. Aldehyd erzeugt. Ein gravierender Nachteil der indirekten Oxidation ist die wirtschaftliche Abhängigkeit des Propenoxidwertes vom Markt des Koppelproduktes.

Mit Titansilicalit (TS 1) als Katalysator (Notari et al., US 44 10 501 (1983) und US 47 01 428) war es erstmalig möglich, Propen mit Wasserstoffperoxid in der Flüssigphase unter sehr milden Reaktionsbedingungen mit Selektivitäten > 90 % zu epoxidieren (Clerici et al., EP-A 230 949).

Die Propenoxidation gelingt mit geringer Ausbeute in der Flüssigphase an platinmetallhaltigen Titansilicaliten mit einem Gasgemisch bestehend aus molekularem Sauerstoff und molekularem Wasserstoff (JP-A 92/352771).

In EP-A 0 709 360 A1 (Haruta et al.) wird erstmalig eine Gasphasen-Direktoxidation von Propen zu Propenoxid mit 100%iger Selektivität beschrieben. Es handelt sich hierbei um eine katalytische Gasphasenoxidation mit molekularem Sauerstoff in Gegenwart des Reduktionsmittels Wasserstoff. Als Katalysator wird spezielles Titandioxid mit einer Anatas-Modifikation verwendet, das mit nanoskaligen Goldteilchen belegt ist. Der Propenumsatz und die Propenoxidausbeute werden mit maximal 1% angegeben. Die beschriebenen Au/TiO₂-Katalysatoren erreichen den ca. 1%igen Propenumsatz nur für sehr kurze Zeit; z. B. liegen die typischen Halbwertszeiten bei moderaten Temperaturen (40-50°C) bei lediglich 100-200 min.

Bekannt war bisher die Regenerierung von mit Gold belegten Katalysatoren auf der Basis von Titansilicalit durch verdünnte Hydroperoxidlösung (Thiele et al., J. Mol. Cat. 117, S. 351-356, 1997).

5 Für die Entwicklung eines wirtschaftlich interessanten Propenoxidationsprozesses ist es von entscheidender Bedeutung, über die Möglichkeit einer effizienten Katalysatorregenerierung zu verfügen.

10 Überraschenderweise wurde gefunden, daß bei Behandlung von inaktiv gewordenen Katalysatoren mit Wasser verdünnter Säure oder verdünnter Hydroperoxidlösung sich katalytische Aktivitäten von bis zu 80 % der Originalaktivität wieder herstellen lassen. Bevorzugt werden die inaktiv gewordenen Katalysatoren mit verdünnten Säuren (z.B. verdünntes H_2SO_4 oder HF) bei pH-Werten von 4 bis 7,5, vorzugsweise 5,5 bis 6, gewaschen.

15 Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Regenerierung von mit Goldteilchen belegten Trägerkatalysatoren auf der Basis von Titanoxid oder Titanoxidhydrat zur Oxidation ungesättigter Kohlenwasserstoffe, bei dem man den Katalysator durch Kontaktieren mit verdünnter Hydroperoxidlösung, Wasser oder verdünnter
20 Säure in seiner katalytischen Aktivität regeneriert.

25 Die Behandlung im Sinne der Erfindung kann bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur durchgeführt werden. In Ausführungsvarianten der Erfindung können auch erhöhte Drucke und/oder die Verwendung von Wasserdampf vorteilhaft zur Ausführung kommen.

30 Die Behandlung kann separat nach Entfernung der Katalysatoren aus dem Reaktor erfolgen oder auch im Reaktor, wenn man taktweise die katalytische Oxidation von Propen in Gegenwart von Wasserstoff und die Katalysatorregeneration mit Wasser bzw. Wasserdampf aufeinander folgen läßt. In einer Ausführungsform dieser Variante ist es von Vorteil, die Vorgänge Katalyse und Regeneration in mehreren parallel geschalteten Reaktoren räumlich getrennt zeitgleich durchzuführen. Diese Takte können im Wechselbetrieb geschaltet sein.

Eine Agitation der Regeneriermischung kann von Vorteil sein, ist aber keine Bedingung für den erfindungsgemäßen Gebrauch.

5 Erfindungsgemäß können mit nanoskaligen Goldteilchen belegte Trägerkatalysatoren auf der Basis von Titandioxid oder Titanoxidhydrat regeneriert werden. Bevorzugt werden die Katalysatoren dabei nach der "deposition-precipitation"-Methode hergestellt.

10 Die Konzentration von verdünnter wässriger Hydroperoxidlösung liegt üblicherweise im Bereich von 1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 4 Gew.-%.

Bei der Verwendung der erfindungsgemäß regenerierten Katalysatoren zur Oxidation ungesättigter Kohlenwasserstoffe ist die Menge an eingesetztem Katalysator und der
15 eingesetzten Gasmengen nicht begrenzt. Üblicherweise sollte die „space velocity“ des Gasstromes durch das Katalysatorbett ca. 0,5 bis 20 l/g Kat. x h betragen.

Die erfindungsgemäße Verwendung der regenerierten Katalysatoren wird in Gegenwart der Gase Sauerstoff und Wasserstoff durchgeführt. In Gegenwart dieser Gase
20 werden bei 150°C neben den Hauptprodukten Wasser, Propan und CO₂ auch die Oxygenate Propenoxid und Aceton gefunden. Bei Senkung der Reaktionstemperatur auf < 100°C, bevorzugt 30-60°C, wird die Wasserbildung stark, die CO₂-Bildung vollständig zurückgedrängt. Bei einer Temperatur zwischen 30-60°C werden neben dem Hauptprodukt Propylenoxid (ca. 4-5 % Ausbeute) nur noch Spuren von anderen
25 Komponenten (ca. 1 % bezogen auf Propenoxide) gefunden. Der Wasseranteil beträgt das 2fache (molar) des Propenoxidanteils.

Die Zusammensetzung der Gasphase, enthaltend Propen, Sauerstoff, Wasserstoff und eventuell ein Inertgas ist nicht nur für die Raum-Zeit-Ausbeute wichtig, sondern auch
30 für die Sicherheit. Theoretisch können alle molaren Zusammensetzungen der Gase Propen / Sauerstoff / Wasserstoff / Inertgas, z.B. Stickstoff eingesetzt werden. Bevorzugte Gasverhältnisse für die Oxidationsreaktion sind folgende Verhältnisse: H₂ / Kohlenwasserstoff / Sauerstoff / Stickstoff: 20-80 % / 10 - 50 % / 1 -10 % / 0-50 %;

bevorzugt H₂/ Kohlenwasserstoff / Sauerstoff / Stickstoff: 30-75 % / 15-40 / 3-8 % / 0-10 %. Der molekulare Sauerstoff, der für die Reaktion eingesetzt wird, kann vielfältiger Herkunft sein, z.B. reiner Sauerstoff, Luft oder andere Sauerstoff/ Inertgasmischungen.

Beispiele**Direktoxidation von Propen zu Propenoxid**

- 5 **Standardreaktionsbedingungen:** Bei dem Reaktor handelt es sich um einen Festbettrohrreaktor (1 cm Durchmesser, 20 cm Länge) aus doppelwandigem Glas, der mittels eines Wasser-Thermostaten auf 46°C temperiert wird. Dem Reaktor ist eine statische Misch- und Temperierstrecke vorgeschaltet. Der Gold-Trägerkatalysator wird auf einer Glasfritte vorgelegt. Die Katalysatorbelastung beträgt 1,8 l / g Kat. h.
- 10 Die Eduktgase werden mittels Massendurchflußregler in den Reaktor von oben nach unten eindosiert. Die Eduktgas-verhältnisse sind $O_2 / H_2 / C_3H_6 : 0,1 / 1,3 / 0,4$ l/h. Das Reaktionsgasgemisch wird mittels Gaschromatographie mit einem FID- (alle sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen, Ausnahme CO_2) und WLD-Detektor (Permanentgase, CO , CO_2 , H_2O) analysiert. Die Anlage wird über ein zentrales
- 15 Meßwerterfassungssystem gesteuert.

Die Katalysatoren werden mit TEM (Transmission Electron Microscopy) hinsichtlich der Goldpartikelgröße untersucht.

20 **Katalysatorpräparation 1**

- Zur Suspension von 10 g Titanoxidhydrat (BET-Oberfläche von 380 m²/g, 0,6 % Sulfatanteil, 12 % Wasser) in 0,3 l VE-Wasser werden bei RT unter Rühren 100 mg $H(AuCl_4)$, gelöst in 100 ml VE-Wasser, innerhalb von 60 min zugetropft. Zur Fällung des Goldhydroxides wird mit einer 0,5 molaren Na_2CO_3 -Lösung der pH-Wert auf 8 eingestellt; die schwach gelbe Suspension entfärbt sich. Die Suspension wird 3 h bei
- 25 RT gerührt, der Feststoff abgetrennt und 4 mal mit je 25 ml VE-Wasser gewaschen. Zur Trocknung wird der Feststoff 2 h bei 150°C und 1 h bei 200°C gehalten, und anschließend wird der getrocknete Kontakt an der Luft 2 h bei 250°C und 5 h bei
- 30 400°C kalziniert.

Man erhält einen Katalysator mit 0,5 Gew.-% Gold. Die Charakterisierung mit TEM ergibt nanoskalige Goldpartikel mit mittleren Teilchendurchmessern von ca. 1-6 nm.

Ergebnisse der katalytischen Reaktion analog den Standardreaktionsbedingungen (Beispiel A) sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Katalysatorpräparation 2:

5

Eine Lösung von 0,104 g $\text{HAuCl}_4 \times 4 \text{H}_2\text{O}$ in 400 ml destilliertem Wasser wird auf 70 °C aufgeheizt, mit einer wäßrigen 0,1 N NaOH-Lösung auf pH 7,5 gebracht und bei intensiven Rühren 5 g Titandioxid (Anatas-Rutil-Mischoxid; P25 der Firma Degussa) in einer Portion hinzugefügt und 1 h weiter gerührt. Der Feststoff wird 5

10

mal mit je 3 Liter destilliertem Wasser gewaschen, bei Raumtemperatur im Vakuum für 12 Stunden getrocknet und 4 h bei 400 kalziniert. Man erhält einen Gold-Titandioxid-Katalysator mit 1 Gew.-% Gold.

15

Ergebnisse der katalytischen Reaktion analog den Standardreaktionsbedingungen (Beispiel B) sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Beispiel 1 bis 10

Katalysatorregenerierung und katalytische Aktivität von erfindungsgemäß behandeltem inaktiv gewordenen Gold-Trägerkatalysatoren mit Wasser, verdünnten Säuren bzw. verdünnten Wasserstoffperoxidlösungen:

20

Beispiel 1

25

Durch Reaktion inaktiv gewordener Katalysator (2 g; 0,6 % Propenoxid-Ausbeute), welcher nach den *Katalysatorpräparation 1* hergestellt wurde, wird in 100 ml H_2O suspendiert, 1 h bei Raumtemperatur gerührt, abgetrennt und 1h bei 150°C getrocknet. Der so erhaltene Kontakt wird zur Propenoxidation nach der Standardfahrweise eingesetzt.

30

Ergebnisse der katalytischen Reaktion sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Beispiel 2

5 Durch Reaktion inaktiv gewordener Katalysator (2 g; 0,6 % Propenoxid-Ausbeute), welcher nach den *Katalysatorpräparation 1* hergestellt wurde, wird in 100 ml H₂O suspendiert, 1 h bei 80 °C gerührt, abgetrennt und 1h bei 150°C getrocknet. Der so erhaltene Kontakt wird zur Propenoxidation nach der Standardfahrweise eingesetzt.

Beispiel 3

10 Durch Reaktion inaktiv gewordener Katalysator (2 g; 0,6 % Propenoxid-Ausbeute), welcher nach den *Katalysatorpräparation 1* hergestellt wurde, wird in 100 ml H₂O suspendiert, 3 h bei Raumtemperatur gerührt, abgetrennt und 1h bei 150°C getrocknet. Der so erhaltene Kontakt wird zur Propenoxidation nach der Standardfahrweise eingesetzt.

15

Ergebnisse der katalytischen Reaktion sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Beispiel 4

20 Durch Reaktion inaktiv gewordener Katalysator (2 g; 0,6 % Propenoxid-Ausbeute), welcher nach den *Katalysatorpräparation 1* hergestellt wurde, wird in 100 ml 3 %iger H₂O₂-Lösung suspendiert, 1 h bei Raumtemperatur gerührt, abgetrennt und 1h bei 150°C getrocknet. Der so erhaltene Kontakt wird zur Propenoxidation nach der Standardfahrweise eingesetzt.

25

Ergebnisse der katalytischen Reaktion sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Beispiel 5

30 Durch Reaktion inaktiv gewordener Katalysator (2 g; 0,6 % Propenoxid-Ausbeute), welcher nach den *Katalysatorpräparation 1* hergestellt wurde, wird in 100 ml 6 %iger H₂O₂-Lösung suspendiert, 1 h bei Raumtemperatur gerührt, abgetrennt und 1h bei

150°C getrocknet. Der so erhaltene Kontakt wird zur Propenoxidation nach der Standardfahrweise eingesetzt.

Ergebnisse der katalytischen Reaktion sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

5

Beispiel 6

10

Durch Reaktion inaktiv gewordener Katalysator (2 g; 0,6 % Propenoxid-Ausbeute), welcher nach den *Katalysatorpräparation 1* hergestellt wurde, wird in 100 ml 3 %iger H₂O₂-Lösung suspendiert, 1 h bei 50 °C gerührt, abgetrennt und 1h bei 150°C getrocknet. Der so erhaltene Kontakt wird zur Propenoxidation nach der Standardfahrweise eingesetzt.

15

Ergebnisse der katalytischen Reaktion sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Beispiel 7

20

Durch Reaktion inaktiv gewordener Katalysator (2 g; 0,6 % Propenoxid-Ausbeute), welcher nach den *Katalysatorpräparation 1* hergestellt wurde, wird in 100 ml H₂O, welches durch 0,05 molares H₂SO₄ auf pH = 6, eingestellt wurde, suspendiert, 3 h bei Raumtemperatur gerührt, abgetrennt, 1h bei 150°C getrocknet und 2 h bei 400°C kalziniert. Der so erhaltene Kontakt wird zur Propenoxidation nach der Standardfahrweise eingesetzt.

25

Beispiel 8

30

Durch Reaktion inaktiv gewordener Katalysator (2 g; 0,6 % Propenoxid-Ausbeute), welcher nach den *Katalysatorpräparation 1* hergestellt wurde, wird in 100 ml H₂O, welches durch 0,05 molares H₂SO₄ auf pH = 6,5, eingestellt wurde, suspendiert, 3 h bei Raumtemperatur gerührt, abgetrennt, 1h bei 150°C getrocknet und 2 h bei 400°C kalziniert. Der so erhaltene Kontakt wird zur Propenoxidation nach der Standardfahrweise eingesetzt.

Beispiel 9

5 Durch Reaktion inaktiv gewordener Katalysator (2 g; 0,2 % Propenoxid-Ausbeute),
welcher nach den *Katalysatorpräparation 2* hergestellt wurde, wird in 500 ml Wasser
suspendiert, 1 h bei Raumtemperatur gerührt, abgetrennt und 1h bei 150°C getrock-
net. Der so erhaltene Kontakt wird zur Propenoxidation nach der Standardfahrweise
eingesetzt.

Ergebnisse der katalytischen Reaktion sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

10

Beispiel 10

15 Durch Reaktion inaktiv gewordener Katalysator (2 g; 0,2 % Propenoxid-Ausbeute),
welcher nach den *Katalysatorpräparation 2* hergestellt wurde, wird in 100 ml 3 %iger
H₂O₂-Lösung suspendiert, 1 h bei Raumtemperatur gerührt, abgetrennt und 1h bei
150°C getrocknet. Der so erhaltene Kontakt wird zur Propenoxidation nach der
Standardfahrweise eingesetzt.

Ergebnisse der katalytischen Reaktion sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

20

Tabelle 1

Katalysator- p�paration 1	t (min)	Propenoxid- Ausbeute (%)	Propenoxid- Selektivität (%)
Beispiel A (aktiv)	30	5,3	> 97
Beispiel A (inaktiv)		0,6	> 97
Beispiel 1	30	3,7	> 97
Beispiel 2	30	3,8	> 97
Beispiel 3	30	3,8	> 97
Beispiel 4	30	3,9	> 97
Beispiel 5	30	3,6	> 97
Beispiel 6	30	3,8	> 97
Beispiel 7	30	4,2	>97
Beispiel 8	30	4,0	>97

Katalysator- p�paration 2	t (min)	Propenoxid- Ausbeute (%)	Propenoxid- Selektivität (%)
Beispiel B (aktiv)	30	1,4	> 97
Beispiel B (inaktiv)		0,2	> 97
Beispiel 9	30	0,9	> 97
Beispiel 10	30	1,0	> 97

Patentansprüche

1. Verfahren zur Regenerierung eines mit Goldteilchen belegten Trägerkatalysators auf Basis von Titandioxid oder Titanoxidhydrat zur Oxidation ungesättigter Kohlenwasserstoffe in der Gasphase, dadurch gekennzeichnet, daß
5 der Katalysator durch Kontaktieren mit Wasser oder verdünnter Säure oder einer verdünnten Hydroperoxidlösung in seiner katalytischen Aktivität regeneriert wird.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein nach der "deposition-precipitation"-Methode hergestellter Katalysator regeneriert wird.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator gegebenenfalls unter Druck mit Wasserdampf regeneriert wird.
- 15 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß eine wäßrige bis 10 %ige Hydroperoxidlösung eingesetzt wird.
- 20 5. Verwendung eines gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 regenerierten Trägerkatalysators zur Epoxidierung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen in der Gasphase.

Verfahren zur Regenerierung von mit Goldteilchen belegten Trägerkatalysatoren für die Oxidation ungesättigter Kohlenwasserstoffe

Z u s a m m e n f a s s u n g

Beschrieben wird ein Verfahren zur Regenerierung eines mit Goldteilchen belegten Trägerkatalysators auf Basis von Titandioxid oder Titanoxidhydrat zur Oxidation ungesättigter Kohlenwasserstoffe in der Gasphase, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator durch Kontaktieren mit Wasser oder verdünnter Säure oder einer verdünnten Hydroperoxidlösung in seiner katalytischen Aktivität regeneriert wird. Weiterhin wird die Verwendung dieser regenerierten Katalysatoren für die Epoxidierung von Ethen, Propen, 1-Buten oder 2-Buten in der Gasphase beschrieben.